









WATER-AND-OIL REPELLANT COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Patent number: WO0043462
Publication date: 2000-07-27
Inventor: SHIMADA TOYOMICHI (JP); KAIDA YURIKO (JP); OHARU KAZUYA (JP); MEKAWA TAKASHIGE (JP)
Applicant: SHIMADA TOYOMICHI (JP); KAIDA YURIKO (JP); OHARU KAZUYA (JP); ASahi GLASS CO LTD (JP); MEKAWA TAKASHIGE (JP)
Classification:
- **international:** C09K3/18; D06M15/277; C08L33/16; C08L55/00; C08F220/24; C08F290/06
- **european:** C08F290/02, D06M13/165, D06M13/17, D06M15/263, D06M15/27, D06M15/53, C08F220/22, C08F220/26, C09K3/18, D06M15/277
Application number: WO2000JP00257 20000120
Priority number(s): JP19990016328 19990125

Also published as:

 EP1174484 (A1)
 US6610775 (B1)
 JP2000212549 (A)

Cited documents:

 JP9291481
 JP9125051
 JP6287548
 JP50020991
 JP9183962
more >>

Abstract of WO0043462

A water-and-oil repellant composition of the aqueous dispersion type which can impart highly long-lasting water-and-oil repellency to fibers of various materials. The composition comprises: a polymer comprising as essential units a polymer unit derived from a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group and a polymer unit derived from a polymerizable monomer which essentially contains a polymerizable unsaturated group and a hydroxyl group and in which these groups are connected to each other through seven or more covalent bonds; a surfactant comprising 60 to 100 wt.% nonionic surfactant; an aqueous medium; and a crosslinking compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



PCT

特許協定条約に基づいて公開された国際特許

<p>(51) 国際特許分類7 C09K 3/18, D06M 15/277, C08L 33/16, 55/00, C08F 220/24, 290/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/43462</p> <p>(43) 国際公開日 2000年7月27日 (27.07.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00257</p> <p>(22) 国際出願日 2000年1月20日 (20.01.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/16328 1999年1月25日 (25.01.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP] 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 大塚一也 (OHARU, Kazuya) [JP/JP] 海由由里子 (KAIDA, Yuriko) [JP/JP] 島田豊通 (SHIMADA, Toyomichi) [JP/JP] 前川隆茂 (MEKAWA, Takashige) [JP/JP] 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 泉名謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.) 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 島本鋼業ビル Tokyo, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: WATER-AND-OIL REPELLANT COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME</p> <p>(54) 発明の名称 撥水撥油剤組成物およびその製造方法</p> <p>(57) Abstract A water-and-oil repellant composition of the aqueous dispersion type which can impart highly long-lasting water-and-oil repellency to fibers of various materials. The composition comprises: a polymer comprising as essential units a polymer unit derived from a (meth)acrylate having a polyfluoroalkyl group and a polymer unit derived from a polymerizable monomer which essentially contains a polymerizable unsaturated group and a hydroxyl group and in which these groups are connected to each other through seven or more covalent bonds; a surfactant comprising 60 to 100 wt.% nonionic surfactant; an aqueous medium; and a crosslinking compound.</p>		

(57)要約

種々の素材の繊維に対して耐久性に優れた撥水撥油性を付与しうる、水分散型撥水撥油剤組成物に関する。

ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートの重合単位と、重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体の重合単位とを必須とする重合体、ノニオン性界面活性剤を60～100重量%の割合で含む界面活性剤、水系媒体、および架橋性化合物を含む。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロベニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレンダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CC	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク	KR	韓国				

明細書

撥水撥油剤組成物およびその製造方法

技術分野

本発明は、撥水撥油剤組成物およびその製造方法に関する。本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物に優れた撥水撥油性を付与する組成物であり、特に白色等の淡色系のポリアミド系繊維に、優れた撥水撥油性を付与しうる。また、本発明の撥水撥油剤組成物は、被処理物に優れた豪雨耐久性を付与しうる。

従来の技術

従来、ポリアミド系繊維を含む繊維または繊維織物に撥水撥油性を付与するために、R'基を含有する（メタ）アクリレートの重合単位を有する含フッ素重合体を主成分とするフッ素系撥水撥油剤が用いられていた。しかし、従来のフッ素系撥水撥油剤で処理した繊維または繊維織物における撥水撥油性の耐久性は不十分であり、洗濯等によって撥水撥油性能が低下する問題があった。

この問題を解決するために、（１）トリメチロールメラミンや有機アミンが添加されたフッ素系撥水撥油剤（特開昭５４－１３３４８６、特開昭５６－１６５０７２、特開平５－２７２０６０等）、（２）多官能ブロックイソシアネートウレタン化合物が添加されたフッ素系撥水撥油剤（特開昭５８－２０８４７３、特開平２－９２９８５等）、（３）アミノプラスチック樹脂および多官能ブロックイソシアネートウレタン化合物が添加されたフッ素系撥水撥油剤、等が提案されている。

上記（１）～（３）の撥水撥油剤中の含フッ素重合体は、活性水素原子を含有する重合性単量体の重合単位を含む。具体的には、Ｎ－メチロールアクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－クロロプロピル（メタ）アクリレート等の重合単位を含む。しかし、（１）～（３）に

示された従来の撥水撥油剤の耐久性は不十分であり、特に洗濯耐久性が劣る問題があった。また、該問題は、ポリアミド系繊維や該繊維織物に処理した場合に顕著に認められた。

また、(4) 多価フェノール化合物で前処理した後にフッ素系撥水撥油剤で処理する方法(特開昭58-46176)、(5) スルホン化フェノールホルムアルデヒド低縮合物で前処理した後に、フッ素系撥水撥油剤およびアミブラスト樹脂で処理する方法(特開平1-221576号)、が提案されている。しかし、(4)、(5)の方法で処理した被処理物においても、洗濯耐久性は不十分であり、被処理物の風合が粗硬になる問題もあった。また、(4)、(5)の方法で処理した場合には、被処理物が着色する問題があり、淡色系の繊維には処理できない問題があった。

本発明は、上記の問題点を解決するためになされた。本発明者らは、従来のフッ素系撥水撥油剤が十分な性能を発揮できなかった原因について検討した。その結果、撥水撥油剤中の有効成分である含フッ素重合体が、活性水素原子を含有する重合性単量体の重合単位を含んでいても、該活性水素原子が重合主鎖に近い位置に存在するために、R'基が立体障害を受けて十分に架橋反応に関与できないことを見いだした。それにより、該撥水撥油剤から形成される被膜の質が不十分になり、撥水撥油性の耐久性が不十分であったと考えた。

そこで、効果的に架橋反応を進行させるために、R'基の立体障害を受けない程度に十分に重合主鎖から離れた位置に、架橋剤との反応性を有する基を存在させた重合体を考えた。さらに、架橋剤との反応性を有する基として水酸基を選択することにより、風合いを損なうことなく洗濯耐久性が高いことを見出した。さらに、該重合体を含む撥水撥油剤組成物を用いて処理された被処理物は、着色等の不都合がないことも見いだした。

発明の開示

本発明は下記重合単位(A¹)と下記重合単位(A²)とを必須とする重合体(A)、下記界面活性剤(B)、下記水系媒体(C)、および架橋性化合物(D)

)を含むことを特徴とする撥水撥油剤組成物である。

重合単位 (A^1) : R' 基を有する(メタ)アクリレート (a^1)の重合単位。

重合単位 (A^2) : 重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体 (a^2)の重合単位。

界面活性剤 (B) : ノニオン性界面活性剤を60～100重量%の割合で含む界面活性剤。

水系媒体 (C) : 水のみ、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体。

また、本発明は R' 基を有する(メタ)アクリレート (a^1)、重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体 (a^2)、界面活性剤 (B)、および水系媒体 (C)を含む原料組成物を、加圧下で乳化した後に重合させて、重合体 (A)が水系媒体 (C)中に分散した水分散液とし、つぎに架橋性化合物 (D)を水分散液中に含ませることを特徴とする撥水撥油剤組成物の製造方法を提供する。

発明を開示するための最良の形態

本明細書においては、アクリレートとメタクレートとを総称して(メタ)アクリレートと記す。(メタ)アクリルアミド等の表記においても同様である。また、本明細書においては、ポリフルオロアルキル基を R' 基と記す。

R' 基とは、アルキル基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基をいう。 R' 基の炭素数は2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。 R' 基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造が特に好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分が R' 基の末端部分に存在し、かつ、炭素数1～4程度の短鎖であるのが好ましい。

R' 基は、フッ素原子以外の他のハロゲン原子を含んでいてもよい。他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、 R' 基中の炭素-炭素結合間には、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子が挿入されていてもよい。 R' 基の末端部分の構造としては、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF$

$_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}$ 1等が挙げられ、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ が好ましい。

R'基中のフッ素原子の数は、 $[(\text{R}'\text{基中のフッ素原子数}) / (\text{R}'\text{基と同一炭素数の対応するアルキル基中に含まれる水素原子数})] \times 100 (\%)$ で表現した場合に、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましい。

さらにR'基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基（すなわちペルフルオロアルキル基）、またはペルフルオロアルキル基を末端部分に有する基が好ましい。

ペルフルオロアルキル基の炭素数は、2～20が好ましく、特に6～16が好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数が少ないと撥水性能および撥油性能が低下する傾向があり、ペルフルオロアルキル基の炭素数が多いとR'基を有する（メタ）アクリレート of 取扱いが困難になるおそれがある。

R'基の具体例としては、以下の基が挙げられる。

C_4F_9- [$\text{F}(\text{CF}_2)_4-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ 、および $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 等の構造異性の基のいずれであってもよい]、 $\text{C}_5\text{F}_{11}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_5-$]、 $\text{C}_6\text{F}_{13}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_6-$]、 $\text{C}_7\text{F}_{15}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_7-$]、 $\text{C}_8\text{F}_{17}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_8-$]、 $\text{C}_9\text{F}_{19}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_9-$]、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{10}-$]、 $\text{C}_{12}\text{F}_{25}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{12}-$]、 $\text{C}_{14}\text{F}_{29}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{14}-$]、 $\text{C}_{16}\text{F}_{33}-$ [たとえば $\text{F}(\text{CF}_2)_{16}-$]、 $\text{C}_1(\text{CF}_2)_t-$ 、 $\text{H}(\text{CF}_2)_t-$ （ここで、 t は1～16の整数）、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_h-$ （ここで、 h は1～14の整数）等。

R'基が、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子、またはチオエーテル性硫黄原子が挿入された基である場合の具体例としては、以下の基が挙げられる。

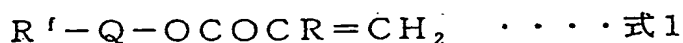
$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{OCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_r\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_u\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_v\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_v\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SCF}(\text{CF}_3)-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{S}]_r\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{S}]_u\text{CF}_2\text{CF}_2-$

、 $F(CF_2CF_2CF_2S)_vCF_2CF_2-$ 、 $F(CF_2CF_2S)_vCF_2CF_2-$ (r は1~10の整数、 u は2~6の整数、 v は1~11の整数)等。

本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体(A)、界面活性剤(B)、水系媒体(C)、および架橋性化合物(D)を必須成分とする。重合体(A)は、 R' 基を有する(メタ)アクリレート(a^1)の重合単位(A^1)と、重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体(a^2)の重合単位(A^2)を必須重合単位とする重合体である。

重合単位(A^1)は、 R' 基を有する(メタ)アクリレート(a^1)の重合単位であり、 R' 基を有する(メタ)アクリレート(a^1)とは、 R' 基が(メタ)アクリレートのアルコール残基部分に存在する化合物をいう。

R' 基を有する(メタ)アクリレート(a^1)としては、下式1で表される化合物が好ましい。ただし、式1において R' は R' 基、 Q は2価有機基、 R は水素原子またはメチル基を示す。



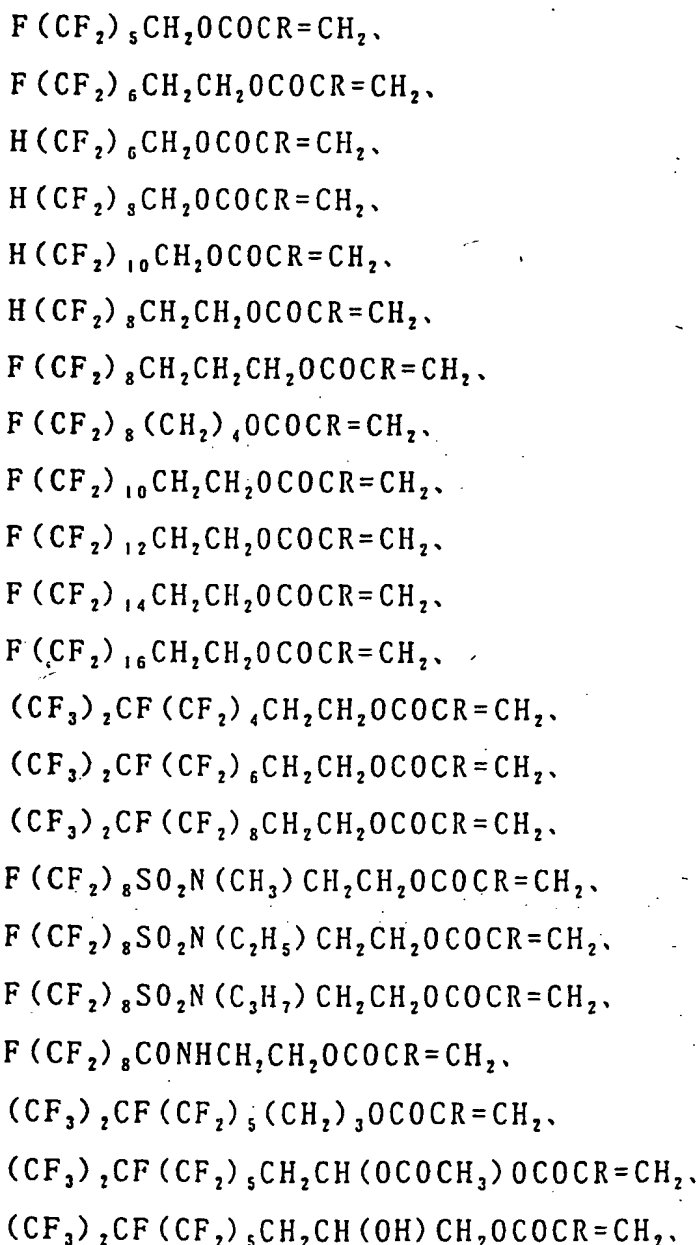
式1における R' は、エーテル性酸素原子またはチオエーテル性硫黄原子を含まない R' 基が好ましく、特にペルフルオロアルキル基が好ましく、とりわけ直鎖構造のペルフルオロアルキル基が好ましい。直鎖構造のペルフルオロアルキル基としては、 $-F(CF_2)_w$ (ただし、 w は1~16の整数であり、4~16の整数が好ましく、特に6~12の整数が好ましい。)で表される基が好ましい。

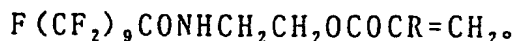
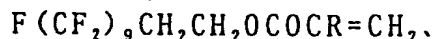
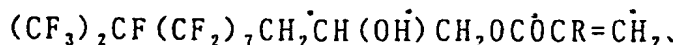
式1における Q としては、 $-(CH_2)_{e+q}-$ 、 $-(CH_2)_eCONR^a(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_eOCONR^a(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_eSO_2NR^a(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_eNHCONH(CH_2)_q-$ 、 $-(CH_2)_eCH(OH)(CH_2)_q-$ 、等が好ましい。ただし、 R^a は水素原子またはアルキル基を示す。また、 e および q は独立に0以上の整数を示し、 $e+q$ は1~22の整数である。

さらに式1における Q は、 $-(CH_2)_{e+q}-$ 、 $-(CH_2)_eCONR^a(CH_2)_q-$ 、または $-(CH_2)_eSO_2NR^a(CH_2)_q-$ であり、かつ、 q が2

以上の整数であり、かつ $e + q$ が 2～6 である場合が好ましく、 $e + q$ が 2～6 である場合の $-(CH_2)_{e+q}-$ (すなわち、エチレン基～ヘキサメチレン基) である場合が特に好ましい。また、式 1 における Q と結合する R' の炭素原子には、フッ素原子が結合しているのが好ましい。

R' 基を有する (メタ) アクリレート (a^1) としては、下記化合物が挙げられる。ただし、下記化合物中の R は水素原子またはメチル基を示す。





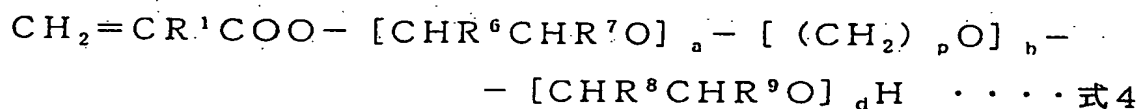
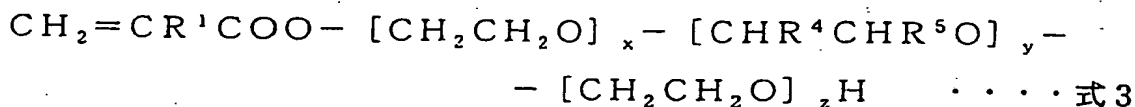
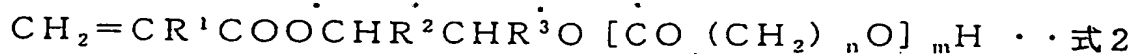
重合単位 (A^1) は、1 種からなっている、2 種以上からなっているもよい。重合単位 (A^1) が 2 種以上である場合には、 R^1 基部分の炭素数が異なる重合単位であるのが好ましい。

重合単位 (A^2) は、重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが 7 個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体 (a^2) の重合単位である。重合性単量体 (a^2) における重合性不飽和基としては、 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ または $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ が好ましい。また、重合性単量体 (a^2) 中の重合性不飽和基の数は、1 ~ 2 個が好ましく、特に 1 個が好ましい。また、重合性単量体 (a^2) 中の水酸基の数は 1 個が好ましい。

重合性単量体 (a^2) 中の重合性不飽和基と、水酸基とは 7 個以上の共有結合を介して連結されている。すなわち、重合性不飽和基と水酸基との間には、2 価連結基が存在し、該 2 価連結基中には、共有結合を形成しうる 2 価以上の原子の連なりが、直鎖状に 6 原子以上存在している。重合性単量体 (a^2) 中に、重合性不飽和基と水酸基とがそれぞれ 2 個以上ずつ存在する場合には、各水酸基と各重合性不飽和基との間に存在する共有結合の数の一番少ないものが、7 以上となる。

重合性単量体 (a^2) は、1 個の重合性不飽和基と 1 個の水酸基とを有する重合性単量体であり、該重合性不飽和基と水酸基との間の共有結合の数は 7 個以上が好ましく、特に 11 個以上が好ましく、とりわけ 13 個以上が好ましい。また、該共有結合の数は、70 個以下が好ましい。さらに、該共有結合の数の下限は、 R^1 基を有する (メタ) アクリレート (a^1) 中の R^1 基の鎖長数以上が好ましく、特に (該鎖長数 + 3) 個以上が好ましい。

重合性単量体 (a^2) としては、公知または周知の重合性単量体から選択するのが好ましく、下式 2、下式 3、または下式 4 で表される重合性単量体が好ましく、特に得られた撥水撥油剤組成物の性能の点から式 2 で表される重合性単量体が好ましい。



ただし、式2～4中の記号は以下の意味を示す。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 ：それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

n ：2～6の整数。

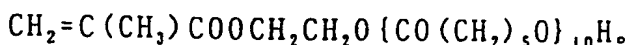
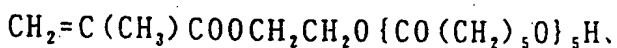
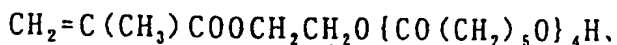
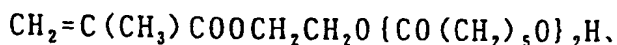
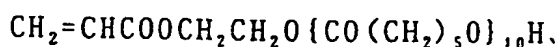
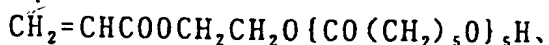
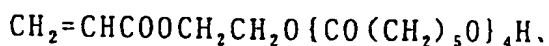
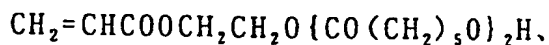
m ：1～20の整数。

x 、 y 、 z ：それぞれ独立に0～30の整数。ただし、 $x+y+z$ は2以上の整数。

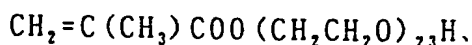
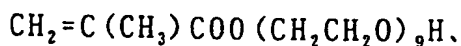
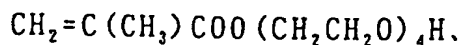
a 、 b 、 d ：それぞれ独立に0～30の整数。ただし、 $a+b+d$ は2以上の整数。

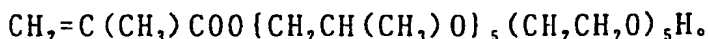
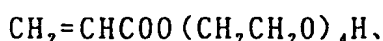
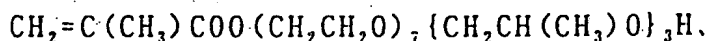
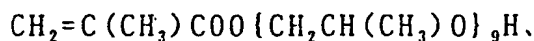
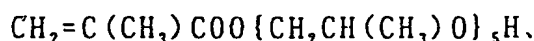
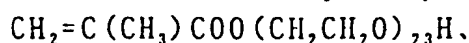
p ：3～6の整数。

式2で表される重合性単量体の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。

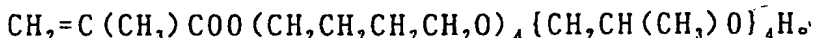
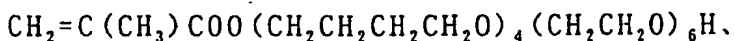
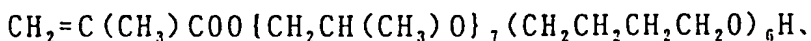
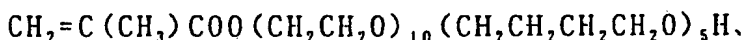


式3で表される重合性単量体の具体例としては、下記化合物が挙げられる。





式 4 で表される重合性単量体の具体例としては、下記化合物が挙げられる。



さらに重合体 (A) は、重合単位 (A¹)、重合単位 (A²)、および下記重合単位 (A³) を含む重合体であるのが好ましい。

重合単位 (A³) : アルキル基の炭素数が 1 ~ 22 であるアルキル (メタ) アクリレートの重合単位および / またはシクロアルキル基の炭素数が 5 ~ 8 であるシクロアルキル (メタ) アクリレートの重合単位。

すなわち、重合体 (A) は、下記重合体 (X¹) ~ (X³) のいずれかであるのが好ましい。

重合体 (X¹) : 重合単位 (A¹)、重合単位 (A²)、およびアルキル基の炭素数が 1 ~ 22 であるアルキル (メタ) アクリレートの重合単位を含む重合体。

重合体 (X²) : 重合単位 (A¹)、重合単位 (A²)、およびシクロアルキル基の炭素数が 5 ~ 8 であるシクロアルキル (メタ) アクリレートの重合単位を含む重合体。

重合体 (X³) : 重合単位 (A¹)、重合単位 (A²)、アルキル基の炭素数が 1 ~ 22 であるアルキル (メタ) アクリレートの重合単位、およびシクロアルキル基の炭素数が 5 ~ 8 であるシクロアルキル (メタ) アクリレートの重合単位を含む重合体。

ここで、アルキル基の炭素数が 1 ~ 22 であるアルキル (メタ) アクリレート

(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ドコシル (メタ) アクリレートが好ましい。

また、シクロアルキル基の炭素数が5～8であるシクロアルキル (メタ) アクリレートとしては、シクロヘキシル (メタ) アクリレートが好ましい。

さらに、本発明の重合体 (A) は、下記重合単位 (A^4) を含む重合体であるのが好ましい。

重合単位 (A^4) : ハロゲン化ビニルの重合単位またはハロゲン化ビニリデンの重合単位。

ハロゲン化ビニルまたはハロゲン化ビニリデンにおけるハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましい。ハロゲン化ビニルとしては、塩化ビニル、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレンが好ましく、特に塩化ビニルが好ましい。ハロゲン化ビニリデンとしては、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等が好ましい。重合単位 (A^4) としては、塩化ビニルの重合単位またはフッ化ビニルの重合単位が好ましく、とりわけ塩化ビニルの重合単位が好ましい。

さらに、本発明の重合体 (A) は、上記重合単位 (A^1) ～ (A^4) 以外の重合単位 (以下、他の重合単位 (A^5) という。) を目的とする性能や用途に応じて含ませてもよい。

他の重合単位 (A^5) は、他の重合性単量体 (a^5) の重合単位であり、他の重合性単量体 (a^5) としては、重合性不飽和基を1または2個有する重合性単量体が好ましく、特に重合性不飽和基を1個有する重合性単量体が好ましい。

重合性単量体 (a^5) としては、以下の化合物が好ましい。

エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、クロロブレン等のオレフィン類、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン等のスチレン類、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等の (メタ) アクリルアミド類、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエーテル類、酢酸ビニル等のカルボン酸ビニル類、エチルビニルケトン等のアルキルビニル

ケトン類。

グリシジル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレンモノ（メタ）アクリレートモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレンジ（メタ）アクリレート、2-（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、ポリジメチルシロキサン基を有する（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類、トリアリルシアヌレート、N-ビニルカルバゾール、N-アルキルマレイミド、無水マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、マレイン酸ジアルキルエステル等。

ここで、重合性単量体（a⁵）における、ブロックドイソシアネート基含有（メタ）アクリレートとしては、ブロックされたイソシアネート基を1個以上有する（メタ）アクリレートが好ましく、イソシアネート基含有（メタ）アクリレートのイソシアネート基をブロック化剤でブロックした構造の化合物が好ましい。

ここで、イソシアネート基含有（メタ）アクリレートとしては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、または、イソシアネート基と結合しうる官能基を有する（メタ）アクリレートとポリイソシアネートとを1個以上のイソシアネート基が残る割合で反応させて得られる反応生成物が好ましい。イソシアネート基と結合しうる官能基を有する（メタ）アクリレートとしては、水酸基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、（メタ）アクリル酸と多価アルコールとのモノまたはジエステルが特に好ましい。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン-アルキレンオキシド付加物、ペンタエリスリトールなどがある。

また、ポリイソシアネートとしては、脂肪族ポリイソシアネートが好ましく、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類、および該脂肪族イソシアネートのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体、ビュレット変性体等の変性体、または該脂肪族イソシアネートの2~3量体が好ましく、特に脂

肪族イソシアネート類、および、そのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体またはビュレット変性体が好ましい。

ブロック化剤としては、アルキルケトオキシム類、フェノール類、アルコール類、 β -ジケトン類、ラクタム類、アミン類等が好ましく、メチルエチルケトオキシム、 ϵ -カプロラクタム、フェノール、クレゾール、アセチルアセトン、マロン酸ジエチル、イソプロピルアルコール、*t*-ブチルアルコール、マレイミド等が特に好ましく、とりわけ、メチルエチルケトオキシム等のアルキルケトオキシム類、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類等が好ましく、特に解離温度が120～180℃の化合物からなるブロック化剤が好ましい。

ブロックドイソシアネート基含有（メタ）アクリレートの具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートのイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、

2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートのイソシアネート基を ϵ -カプロラクタムでブロックした化合物、

イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの1：1（モル比）反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、

イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとの1：1（モル比）反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物、

ノルボルネンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの1：1（モル比）反応物のイソシアネート基をメチルエチルケトオキシムでブロックした化合物。

本発明における重合体（A）は、重合単位（A¹）および重合単位（A²）を必須とし、さらに該重合単位以外の重合単位を含む重合体であるのが好ましい。該重合単位以外の重合単位としては、重合単位（A³）および／または重合単位（A⁴）が好ましい。さらに、重合体（A）が重合単位（A³）および／または重合単位（A⁴）を含む場合には、さらに、重合単位（A⁵）のうち、加圧下で

の乳化条件において固体または液体である重合性単量体に基づく重合単位 (A^5) を含むのが好ましい。

重合体 (A) 中の各重合単位の割合は、重合単位 (A^1) の割合が 20 ~ 99 重量%であるのが好ましく、重合単位 (A^2) の割合が 1 ~ 80 重量%であるのが好ましく、特に 1 ~ 50 重量%であるのが好ましい。重合体 (A) が重合単位 (A^3) を含む重合体である場合には、重合体 (A) 中に 1 ~ 60 重量%とするのが好ましく、重合単位 (A^4) を含む場合には重合体 (A) 中に 1 ~ 25 重量%とするのが好ましい。重合体 (A) 中が重合単位 (A^5) を含む場合には、重合体 (A) 中に 1 ~ 50 重量%とするのが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、界面活性剤 (B) を必須成分とする。界面活性剤 (B) は、ノニオン性界面活性剤の量が 60 ~ 100 重量%である界面活性剤である。界面活性剤 (B) は 1 種からなっているいても、2 種以上からなっているいてもよい。また、界面活性剤 (B) としては、ノニオン性界面活性剤のみからなってもよく、ノニオン性界面活性剤とともに、ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤からなってもよい。ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤としては、カチオン性界面活性剤または両性界面活性剤が好ましい。また、本発明の撥水撥油剤組成物に含ませる界面活性剤 (B) としては、フッ素原子を含む界面活性剤を含まないのが、後述する加圧乳化後の液の安定性や、繊維処理時の性能等の点で好ましい。

界面活性剤 (B) におけるノニオン性界面活性剤としては、下記界面活性剤 (b^1) ~ (b^6) から選択される 1 種以上のノニオン性界面活性剤であるのが好ましく、特に界面活性剤、(b^1)、(b^2)、(b^3)、(b^4) および (b^6) から選ばれる 1 種以上であるのが、環境に対する影響が少ないとともに、撥水撥油性能の点から好ましい。

界面活性剤 (b^1) は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤である。

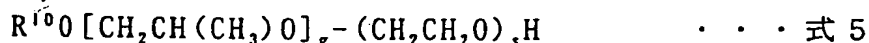
界面活性剤 (b^1) におけるアルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ炭素数 4 ~ 26 であるのが好ましい。また、アルキル基、ア

ルケニル基、またはアルカポリエニル基は、それぞれ、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。分岐構造である場合には、2級アルキル基、2級アルケニル基、または2級アルカポリエニル基が好ましい。アルキル基、アルケニル基、またはアルカポリエニル基の具体例としては、オクチル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ヘキサデシル基、ベヘニル基（ドコシル基）、およびオレイル基（9-オクタデセニル基）等が挙げられる。

界面活性剤（b¹）は、ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテルまたはポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテルであるのが好ましい。

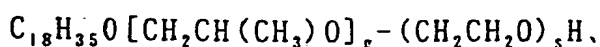
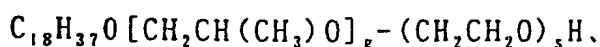
界面活性剤（b¹）のポリオキシアルキレン部分は、1種または2種のオキシアルキレン基からなるのが好ましく、2種からなる場合には、それらの連なり方はブロックであることが好ましい。ポリオキシアルキレン部分は、オキシエチレン基および／またはオキシプロピレン基が2個以上連なった部分からなるのが好ましい。

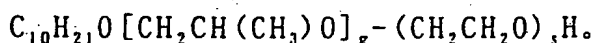
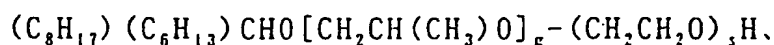
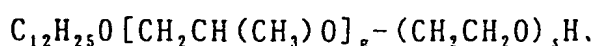
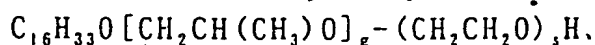
界面活性剤（b¹）としては、下式5で表される化合物が好ましい。ただし下式5中のR²は炭素数8以上のアルキル基または炭素数8以上のアルケニル基を示し、sは5～50の整数を示し、gは0～20の整数を示す。また、gおよびsが2以上である場合、式5中のオキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状に連結されている。



式5中のR¹⁰は、直鎖構造または分岐構造のいずれであってもよい。sは10～30の整数が好ましく、gは0～10の整数が好ましい。sが4以下、またはgが21以上となると、水に難溶性となり、水系媒体（C）中に均一に溶解しないため、浸透性向上効果が低下する恐れがある。また、sが51以上となると親水性が高くなり、撥水性を低下させるおそれがある。

化合物（式5）の具体例としては下記化合物が挙げられる。ただし、下式においてsおよびgは、上記と同じ意味を示し、好ましい態様も同じである。また、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とはブロック状に連結されている。





界面活性剤 (b²) は、分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤である。

界面活性剤 (b²) は、分子中に1個の炭素-炭素三重結合、および1個もしくは2個の水酸基を有する化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。また、該ノニオン性界面活性剤は、部分構造としてポリオキシアルキレン部分を有していてもよい。ポリオキシアルキレン部分としては、ポリオキシエチレン部分、ポリオキシプロピレン部分、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とがランダム状に連なった部分、またはポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとがブロック状に連なった部分、が挙げられる。

界面活性剤 (b²) の具体例としては、下式6、下式7、下式8または下式9で表される化合物が好ましい。



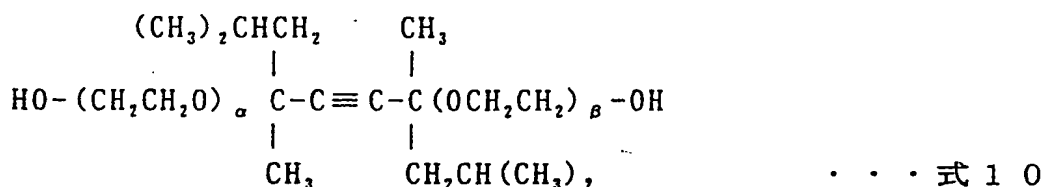
ただし、式6～式9中のA¹、A²、およびA³は、それぞれ独立に、アルキレン基を示し、iおよびjはそれぞれ0以上の整数を示し(i+j)は1以上の整数である。kは1以上の整数を示す。i、jまたはkがそれぞれ2以上である場合には、A¹、A²およびA³は、それぞれ1種のアルキレン基のみからなっている、2種以上のアルキレン基からなっているてもよい。

R¹¹～R¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を示す。アルキル基は炭素数1～12のアルキル基が好ましく、特に炭素数6～12のアルキル基が好ましい。これらの基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基

、ブチル基またはイソブチル基などが挙げられる。

また、オキシアルキレン部分としては、オキシエチレン部分、オキシプロピレン部分、またはオキシエチレン部分とオキシプロピレン部分の両方からなるのが好ましい。また界面活性剤 (b²) 中のオキシアルキレン基の個数は、1～50が好ましい。

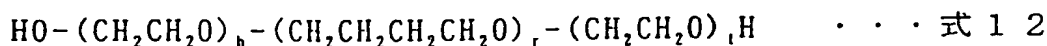
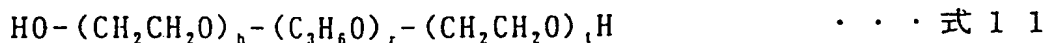
さらに、界面活性剤 (b²) としては、下式 10 で表されるノニオン性界面活性剤が好ましい。ただし、式 10 中の α および β はそれぞれ 0 以上の整数を示す。ノニオン性界面活性剤 (式 10) は 1 種単独で使用してもよく 2 種以上を併用してもよい。



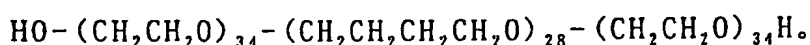
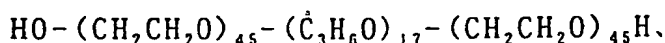
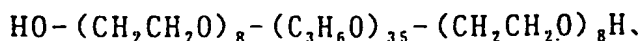
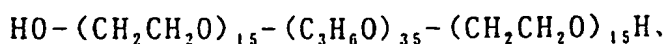
ノニオン性界面活性剤 (式 10) としては、 α と β との和の平均が 10 であるノニオン性界面活性剤、 α が 0 でありかつ β が 0 であるノニオン性界面活性剤、または α と β との和の平均が 1.3 であるノニオン性界面活性剤が好ましい。

界面活性剤 (b³) は、オキシエチレンが 2 個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数 3 以上のオキシアルキレンが 2 個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b³) における炭素数 3 以上のオキシアルキレンとしては、オキシテトラメチレンおよび／またはオキシプロピレンが好ましい。

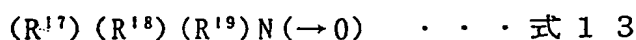
界面活性剤 (b³) としては、下式 11 または下式 12 で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。なお式 11 および式 12 中の ϕ は 0～200 の整数、 δ は 2～100 の整数、 η は 0～200 の整数を示し、 ϕ が 0 である場合には η は 2 以上の整数、 η が 0 である場合には ϕ は 2 以上の整数である。また、式 11 中の $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 部分は、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ であっても、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ であっても、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ と $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ とが混在していてもよい。また、下式中のポリオキシアルキレン部分は、ブロック状に連結している。



さらに界面活性剤 (b³) としては、下記のいずれかの化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。



界面活性剤 (b⁴) は、分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活性剤であり、下式 1 3 で表される化合物からなるノニオン性界面活性剤が好ましい。



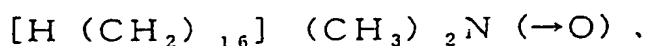
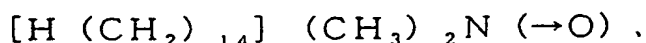
式 1 3 中の R¹⁷、R¹⁸、および R¹⁹ は、それぞれ独立に 1 価炭化水素基を示す。分子中にアミノオキシド部分 (N→O) を有する界面活性剤は、カチオン性界面活性剤に分類されることもあるが、本発明においては、ノニオン性界面活性剤として扱う。該界面活性剤は、1 種であっても 2 種以上であってもよい。

活性剤 (b⁴) としては、特に下式 1 4 で表されるノニオン性界面活性剤が、重合体 (A) の分散安定性を向上させることから好ましい。



式 1 4 中の R²⁰ は、炭素数 6 ~ 22 のアルキル基、炭素数 6 ~ 22 のアルケニル基、アルキル基 (炭素数 6 ~ 22) が結合したフェニル基、またはアルケニル基 (炭素数 6 ~ 22) が結合したフェニル基を示し、炭素数 8 ~ 22 のアルキル基または炭素数 8 ~ 22 のアルケニル基が好ましい。

ノニオン性界面活性剤 (式 1 4) の具体例としては、つぎの化合物が挙げられる。



$[H(CH_2)_{18}](CH_3)_2N(\rightarrow O)$ 。

界面活性剤 (b⁵) は、ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b⁵) における置換フェニル基としては、1価炭化水素原子基で置換されたフェニル基が好ましく、アルキル基、アルケニル基、またはスチリル基で置換されたフェニル基がより好ましい。

界面活性剤 (b⁵) としては、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテルの縮合物、ポリオキシエチレンモノ (アルキルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (アルケニルフェニル) エーテル、またはポリオキシエチレンモノ [(アルキル) (スチリル) フェニル] エーテルが好ましい。

ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの具体例としては、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテルのホルムアルデヒド縮合物、ポリオキシエチレンモノ (ノニルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オクチルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ (オレイルフェニル) エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(ノニル) (スチリル) フェニル] エーテル、ポリオキシエチレンモノ [(オレイル) (スチリル) フェニル] エーテル等が挙げられる。

界面活性剤 (b⁶) はポリオール of 脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤である。界面活性剤 (b⁶) における、ポリオールとしては、ポリエチレングリコール、デカグリセリン、ポリエチレングリコールと (ポリエチレングリコール以外の) ポリオールとのエーテル等が挙げられる。

界面活性剤 (b⁶) としては、オクタデカン酸とポリエチレングリコールとの 1 : 1 (モル比) エステル、ソルビットとポリエチレングリコールとのエーテルと、オレイン酸との 1 : 4 (モル比) エステル、ポリオキシエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オクタデカン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ポリエチレングリコールとソルビタンとのエーテルと、オレイン酸との 1 : 1 (モル比) エステル、ドデカン酸とソルビタンとの 1 : 1 (モル比) エステル、オレイン酸とデカグリセリンとの (1または2) : 1 (モル比) エステル、オクタ

デカン酸とデカグリセリンとの（１または２）：１（モル比）エステルが挙げられる。

界面活性剤（Ｂ）がカチオン性界面活性剤を含む場合には、置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤を用いるのが好ましい。置換アンモニウム塩からなるカチオン性界面活性剤としては、アンモニウム塩の窒素原子に結合する水素原子の１個以上が、アルキル基、アルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基に置換された化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましく、特に下式１５で表される化合物からなるカチオン性界面活性剤が好ましい。



ただし、式１５中の記号は以下の意味を示す。

R^{21} ：４つの R^{21} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～２２のアルキル基、炭素数２～２２のアルケニル基、または末端が水酸基であるポリオキシアルキレン基である。ただし、４つの R^{21} は同時に水素原子にはならない。

X^- ：対イオン。

R^{21} がアルキル基である場合には、炭素数６～２２の長鎖アルキル基が好ましい。 R^{21} が長鎖アルキル基以外のアルキル基である場合には、メチル基またはエチル基が好ましい。 R^{21} がアルケニル基である場合には、炭素数６～２２の長鎖アルケニル基が好ましい。また、 R^{21} がポリオキシアルキレン基である場合には、ポリオキシエチレン基が好ましい。 X^- としては、塩素イオン、エチル硫酸イオン、または酢酸イオンが好ましい。

化合物（式１５）としては、モノ（長鎖アルキル）アミン塩酸塩、モノ（長鎖アルキル）ジメチルアミン塩酸塩、モノ（長鎖アルキル）ジメチルアミン酢酸塩、モノ（長鎖アルケニル）ジメチルアミン塩酸塩、モノ（長鎖アルキル）ジメチルアミン・エチル硫酸塩、モノ（長鎖アルキル）トリメチルアンモニウムクロリド、ジ（長鎖アルキル）モノメチルアミン塩酸塩、ジ（長鎖アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド、モノ（長鎖アルキル）モノメチルジ（ポリオキシエチレン）アンモニウムクロリド、ジ（長鎖アルキル）モノメチルモノ（ポリオキシエチレン）アンモニウムクロリド等が挙げられる。

さらに、化合物（式 15）としてはモノオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド、モノオクタデシルジメチルモノエチルアンモニウムエチル硫酸塩、モノ（長鎖アルキル）モノメチルジ（ポリエチレングリコール）アンモニウムクロリド、ジ（牛脂アルキル）ジメチルアンモニウムクロリド、ジメチルモノココナッツアミン酢酸塩等が好ましい。

界面活性剤（B）が両性界面活性剤を含む場合には、アラニン類、イミダゾリニウムベタイン類、アミドベタイン類、または酢酸ベタイン等からなる両性界面活性剤が好ましい。両性界面活性剤の具体例としては、ドデシルベタイン、オクタデシルベタイン、ドデシルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ドデシルジメチルアミノ酢酸ベタイン、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等が挙げられる。

界面活性剤（B）量は、重合体（A）に対して1～10重量％が好ましく、特に3～10重量％が好ましい。界面活性剤（B）量が少なすぎると撥水撥油剤組成物におけるエマルジョンの安定性が低下するおそれがあり、多すぎると撥水撥油性能、特に湿摩擦耐久性が低下するおそれがある。ただし、重合体（A）中に存在する重合単位が自己乳化性のある重合性単量体の重合単位である場合には、界面活性剤（B）量を減らしてもよい。

本発明の撥水撥油剤組成物は水系媒体（C）を必須成分とする。水系媒体（C）は、水のみ、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体である。

水系媒体（C）中の水溶性有機溶媒としては、アセトン、イソプロピルアルコール、飽和多価アルコール、飽和多価アルコールの（モノまたはポリ）アルキルエーテル、または、飽和多価アルコールのアルキレンオキシド付加物から選ばれる1種以上が好ましい。

飽和多価アルコールとしては、2～4個の水酸基を有する化合物が好ましく、特にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、またはトリメチロールプロパンが好ましい。

飽和多価アルコールの（モノまたはポリ）アルキルエーテルとしては、ジオールのモノアルキルエーテルまたはジオールのジアルキルエーテルが好ましく、たとえば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ

ノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルが好ましく、とりわけ、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、または、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

飽和多価アルコールとエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドとの反応物としては、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、オキシプロピレン基が5個以上連なったポリプロピレングリコールが好ましい。

水系媒体（C）中の溶媒としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、およびポリプロピレングリコールから選ばれる1種以上の溶媒が好ましい。

水系媒体（C）中の溶媒の量は、重合体（A）に対して2～50重量%が好ましく、特に10～40重量%が好ましい。溶媒量が少なすぎるとエマルションの安定性の改善効果が認められないおそれがあり、溶媒量が多すぎる洗濯耐久性を低下させるおそれがある。また、水系媒体（C）量は重合体（A）の総量に対して1～5倍重量が好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物は架橋性化合物（D）を必須成分とする。架橋性化合物（D）としては、重合体（A）中に存在する官能基と反応しうる基を2個以上有する化合物であるのが好ましく、重合体（A）中に存在する水酸基と反応する基を2個以上有する化合物であるのが好ましい。架橋性化合物（D）としては、ブロックダイソシアネート基を有する化合物（D¹）、アミノ樹脂化合物（D²）、グリオキザール系樹脂化合物、尿素系樹脂化合物、またはポリエチレンイミン等が好ましい。

ブロックダイソシアネート基を有する化合物（D¹）としては、イソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物（以下、多官能イソシアネートという）をブロック化剤でブロックしたものが好ましい。多官能イソシアネートとしては、脂肪族イソシアネートが好ましい。具体的には、ヘキサメチレンジイソシ

アネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート類が好ましく、該脂肪族イソシアネートのイソシアヌレート変性体、プレポリマー変性体またはビュレット変性体等も好ましい。

ブロック化剤としては、オキシム類、ラクタム類、アルコール類、フェノール類等の化合物が好ましく、特に、60℃～180℃の範囲で解離する化合物が好ましい。また、ブロックドイソシアネート基を有する化合物(D¹)は、IR分析においてイソシアネート基の全てがブロック化された化合物(すなわち、フリーのイソシアネート基のすべてが実質的にブロック化された化合物)であるのが好ましい。

ブロックドイソシアネート基を有する化合物(D¹)は、ブロックドイソシアネート化合物を乳化剤により、分散または自己乳化させたものが市販されており、これを用いるのが好ましい。

また、アミノ樹脂化合物(D²)とは、アミノ基含有化合物とアミノ基と反応性の基を有する化合物とを付加縮合させた化合物である。アミノ樹脂化合物(D²)としては、メラミン、グアナミン、または尿素等と、アルコール類、アミン類、ホルムアルデヒドとの付加縮合物が好ましい。また、メラミン、グアナミン、尿素等とホルムアルデヒドとの付加縮合物に、アルコール類、アミン類をさらに付加縮合した化合物、または、これらの誘導体が挙げられる。

アミノ樹脂化合物(D²)の具体例としては、尿素樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化尿素メラミン樹脂、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、メラミン樹脂、メチル化メラミン樹脂、n-ブチル化メラミン樹脂、メチル化n-ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、n-ブチル化ベンゾグアナミン樹脂、イソブチル化ベンゾグアナミン樹脂、メチル化n-ブチル化ベンゾグアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂、アルキル化尿素樹脂、アルキル化メラミン樹脂、アルキル化ベンゾグアナミン樹脂等が挙げられる。

また、本発明におけるアミノ樹脂化合物(D²)は、常温状態で実質的に水に

可溶であるもを用いるのが好ましい。該アミノ樹脂化合物 (D^2) も市販されており、種々の化合物が入手可能であり、たとえば、住友化学社製（たとえば商品名スミテックスレジン）、大日本インキ社製、三井化学社製等のものが入手可能である。架橋性化合物 (D) の量は、重合体 (A) に対して、5～100重量%とするのが好ましく、特に5～70重量部とするのが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体 (A)、架橋性化合物 (D)、および界面活性剤 (B) を水系媒体中に含む水系の撥水撥油剤組成物であり、該組成物中の重合体 (A) が、または重合体 (A) と架橋性化合物 (D) とが、界面活性剤 (B) 作用により分散または乳化した状態となった水系の撥水撥油剤組成物であるのが好ましい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、重合体 (A) 中の重合単位の基となる重合性単量体、界面活性剤 (B)、および水系媒体 (C) を含む原料組成物を重合させて、重合体 (A) が水系媒体 (C) 中に分散した水分散液とし、つぎに架橋性化合物 (D) を該水系分散液中に含ませることにより製造するのが好ましい。架橋性化合物 (D) は、原料組成物に添加しても、重合後に添加してもよく、また、撥水撥油剤組成物の処理直前に添加してもよい。さらに、これらの架橋性化合物 (D) は、単独で使用してもまた、2種以上を混合して用いてもよい。

特に本発明においては、原料組成物を、加圧下で乳化した後に重合させるのが好ましい。原料組成物を加圧下で乳化させる場合には、原料組成物中に含ませる重合性単量体は、加圧下での乳化条件において、液体または固体である重合性単量体を採用するのが好ましい。さらに、重合体 (A) 中の重合単位として、加圧下での乳化条件において気体である重合性単量体の重合単位を採用したい場合には、原料組成物を加圧下で乳化して乳化物とした後に、該乳化物中に導入するのが好ましい。

本発明における R^1 基を有する (メタ) アクリレート (a^1)、重合性単量体 (a^2)、重合単位 (A^3) の基となる重合性単量体は、通常の加圧下での乳化条件において、液体または固体である重合性単量体である。また、重合単位 (A^4) の基となる重合単位であるハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデンは、通常の加圧下での乳化条件において気体である重合性単量体である。また、重合単

位 (A^5) の基となる重合性単量体 (a^5) には、通常の加圧下での乳化条件において、液体または固体である重合性単量体と気体である重合性単量体があることから、必要に応じて使い分けるのが好ましい。

原料組成物を加圧下で乳化する場合には、加圧下での乳化前にあらかじめ攪拌等の方法で前乳化してもよい。しかし、本発明の製造方法においては、必ずしも前乳化を行わなくてもよい。

加圧下での乳化は、高圧乳化装置を用いて実施するのが好ましい。高圧乳化装置としては、マントンゴーリン、ハイドロシェア、マイクロフルイダイザー等が挙げられる。加圧下での乳化は、原料組成物を加圧条件下におくだけでも実施できるが、必要に応じて攪拌等を行ってもよい。乳化時の圧力としては $1\text{ MPa} \sim 50\text{ MPa}$ (ゲージ圧) が好ましい。また、加圧時の原料組成物の温度は $40 \sim 80^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。

原料組成物を加圧下で乳化した場合には、重合性単量体のエマルションが生成しう。エマルション中の重合性単量体の平均粒子径は $0.1 \sim 300\text{ nm}$ が好ましい。該エマルション中に含まれる重合性単量体粒子は、平均粒子径が小さく、熱力学的に安定であり、これを重合させると重合性単量体のほとんど全部が効率的に反応しうる利点がある。

また、原料組成物を加圧下で乳化して乳化物とした後に、該乳化物中に加圧下の乳化条件において気体である重合性単量体を導入する場合には、加圧乳化後の原料組成物中に該重合性単量体を導入するのが好ましい。

さらに、原料組成物中には、重合性単量体、水系媒体 (C)、および界面活性剤 (B) 以外の成分 (以下、他の成分という。) を添加してもよい。他の成分としては、連鎖移動剤、pH調整剤等が挙げられる。原料組成物を加圧下で乳化する場合には、該他の成分は、乳化前に添加しても、乳化後に添加してもよい。本発明においては、原料組成物中に連鎖移動剤を添加するのが好ましい。連鎖移動剤としては本発明の撥水撥油剤組成物の諸性能を向上させうることから、下式 16 で表される化合物であるのが好ましい。連鎖移動剤量は、重合体 (A) の分子量により適宜変更しうる。



ただし、式 16 中の R^{22} は炭素数 12 ~ 18 のアルキル基を示す。

原料組成物の重合は、乳化重合法により重合させるのが好ましい。乳化重合方法としては、一般的な乳化重合方法の手法を採用するのが好ましく、具体的には、加圧乳化後の原料組成物に重合開始剤を加えて重合させる方法が好ましい。重合開始剤としては特に限定されず、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩等の通常の重合開始剤、または γ 線のような電離性放射線等が使用できる。重合反応の反応温度は使用するラジカル開始剤により適宜変更でき、30 ~ 80℃が好ましい。反応時間は4 ~ 70時間が好ましい。

重合反応で得た水分散液は、そのまま本発明の撥水撥油剤組成物としてもよく、必要に応じて希釈してもよい。希釈する場合には、水および/または有機溶剤で希釈するのが好ましく、特に、水のみで希釈するのが好ましい。本発明の方法により得られた水分散液は、安定性が高く、夾雑物が存在してもその安定性を保持しうる利点がある。また、希釈時に有機溶剤を用いる場合には、前述の水溶性有機溶剤を用いるのが好ましく、特に水系媒体 (C) が水と水溶性有機溶剤からなる場合には、該水溶性有機溶剤と同一のものをを用いるのが好ましい。

該製造方法によれば、重合体 (A) が水系媒体 (C) 中に分散した水分散型組成物が得られる。水系媒体 (C) 中に分散した重合体 (A) は、粒子状で分散しているのが好ましい。重合体 (A) 粒子の平均粒子径は、0.03 ~ 0.25 μ m が好ましい。

本発明における水分散液は、優れた撥水撥油性を有する撥水撥油剤組成物として用いる。水分散液は目的や用途等に応じて任意の濃度に希釈し、被処理物に適用させる。被処理物への適用方法も、被処理物の種類や組成物の調製形態等に応じて、任意の方法が採用されうる。たとえば、浸漬塗布等の被覆加工方法により被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要ならば適当な架橋剤とともに適用し、キュアリングを行ってもよい。

本発明の撥水撥油剤組成物は、他の化合物を併用した場合においても、優れた安定性および優れた撥水撥油性の耐久性を発揮するため、必要に応じて、他の重合体ブレンダー、他の撥水撥油剤、撥油剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、染料安定剤、防シワ剤等の添加剤を併用できる。

本発明の撥水撥油剤組成物で処理される被処理物としては、特に限定されず、繊維織物、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、石綿、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、窯業製品、プラスチック等が挙げられ、繊維織物が好ましい。

繊維織物としては、綿、麻、羊毛、絹等の動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊維等の無機繊維、またはこれらの混合繊維の織物が挙げられる。

また、本発明の方法により得られた水分散液で処理された繊維または繊維製品は、従来の撥水撥油剤組成物で処理されたものよりも、種々の物理的作用に対して優れた撥水撥油性を発揮しうる。すなわち、耐洗濯性、および耐ドライクリーニング性を発揮しうる。また、本発明の撥水撥油剤組成物で処理された被処理物は、淡色系のポリアミド系繊維に処理した場合においても、着色させることなく、優れた撥水撥油性を発揮しうる。また、本発明の水分散液中の組成を適宜選択することにより、環境問題においても有利な撥水撥油剤組成物が提供される。

本発明の撥水撥油剤組成物が優れた性能を有する機構は必ずしも明確ではないが、特定の重合単位を有することにより、架橋効率が上がった結果、これまでにないような質の高い撥水撥油性被膜が形成され、優れた性能を発揮したものと推察される。

本発明の撥水撥油剤組成物によれば、従来の撥水撥油剤組成物よりも種々の素材の繊維に対して優れた撥水撥油性の洗濯耐久性を示す。また、淡色系のポリアミド系繊維織物に対して処理した場合にも、撥水撥油性およびその耐久性に優れる。また、本発明の撥水撥油剤組成物で処理された繊維は、優れた風合いを有する。

実施例

つぎに、実施例（例 1～8、11～14）および比較例（例 9～10）を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

〔例 1〕

ペルフルオロアルキルエチルアクリレート $[F(CF_2)_nCH_2CH_2OCOCH=CH_2]$ であり、 n が 6 ~ 16 の混合物で n の平均値は 9。以下 FA と記す。] (230 g)、 $CH_2=CHCOOCH_2CH_2O\{CO(CH_2)_5O\}_2H$ (DCEA、25.5 g)、オクタデシルメルカプタン (StSH 0.77 g)、ポリオキシエチレンモノオレイルエーテル (PEOOE、15.4 g)、トリメチルモノオクタデシルアンモニウムクロリド (StTMAC 5.1 g)、ジプロピレングリコール (DPG、90 g)、イオン交換水 (350 g) を 50℃ で 30 分間攪拌した。つぎに 40 ~ 50℃ に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて 20 MPa で乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は 0.23 μm であった。

つぎに、これを 1 リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (0.5 g) を加えた。オートクレーブ内を窒素置換し、攪拌しながら 60℃ に昇温して 6 時間重合を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は、91,000 であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は 38.2 重量%、重合体の平均粒子径は 0.10 μm であった。エマルションを、重合体の固形分濃度が 16 重量%、タケネート WB 730 (武田薬品工業製自己乳化型の脂肪族系ブロックダイソシアネート、固形分濃度 45%) の固形分濃度が 4 重量% となるように、イオン交換水で希釈したものを原液 1 とした。

[例 2]

FA (230 g)、 $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_4H$ (TEGMA、25.5 g)、StSH (0.77 g)、ポリオキシエチレン (1-メチルウンデシルエーテル) (PEOLE、15.4 g)、StTMAC (5.1 g)、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (DPGMME、90 g)、イオン交換水 (350 g) を 50℃ で 30 分間攪拌した。つぎに 40 ~ 50℃ に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて 20 MPa で乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は 0.21 μm であった。

つぎに、これを 1 リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (0.5 g) を加えた。オートクレーブ内を窒素置

換し、攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は、88,000であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は37.9重量%、重合体の平均粒子径は0.08μmであった。エマルションを、重合体の固形分濃度が16重量%、エラストロンBN-08（第一工業薬品製自己乳化型の脂肪族系ブロックドイソシアネート、固形分濃度35%）の固形分濃度が4重量%となるように、イオン交換水で希釈したものを原液2とした。

[例3]

FA（154g）、オクタデシルアクリレート（StA、77g）、TEGMA（25.5g）、StSH（0.77g）、PEOLE（15.4g）、StTMAC（5.1g）、DPGMME（90g）、イオン交換水（350g）を50℃で30分間攪拌した。つぎに40～50℃に保ちながら高圧乳化機（マントンゴーリン）を用いて20MPaで乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は0.20μmであった。

つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（0.5g）を加えた。オートクレーブ内を窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は、89,000であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は37.8重量%、重合体の平均粒子径は0.08μmであった。エマルションを、重合体の固形分濃度が16重量%、タケネートWB730の固形分濃度が4重量%となるように、イオン交換水で希釈したものを原液3とした。

[例4]

FA（162g）、StA（25.5g）、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\{\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}\}_5\text{H}$ （PCEA、25.5g）、N-メチロールアクリルアミド（NMAA、5.1g）、StSH（0.77g）、PEOOE（10.3g）、ノニオン性界面活性剤（式10におけるxとyの合計が10である化合物からなる。以下B1と記す、5.1g）、PEOLE（5.1g）、トリプロピレングリコール（3PG、90g）、イオン交換水（350g）を50℃で3

0分間攪拌した。つぎに40～50℃に保ちながら高圧乳化機（マントンゴーリン）を用いて30MPaで乳化した。乳化後のエマルジョンの平均粒子径は0.17μmであった。

つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（0.5g）を加えた後、オートクレーブ内を窒素置換した。つぎに塩化ビニル（VCL、38.5g）を加え、攪拌しながら60℃に昇温して15時間重合を行い、乳白色のエマルジョンを得た。エマルジョン中の重合体の平均分子量は80,000であり、固形分の濃度は38.1重量%、重合体の平均粒子径は0.07μmであった。エマルジョンを固形分濃度が16重量%となるように、さらにタケネートWB730を固形分濃度が4重量%となるように混合しイオン交換水で希釈したものを原液4とした。

[例5]

FA（180g）、PCEA（10g）、StSH（0.60g）、PEOOE（12.1g）、StTMAC（4g）、DPG（70g）、タケネートWB730（89g）イオン交換水（300g）を50℃で30分間攪拌した。つぎに40～50℃に保ちながら高圧乳化機（マントンゴーリン）を用いて20MPaで乳化した。乳化後のエマルジョンの平均粒子径は0.18μmであった。

つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩（0.5g）を加えた。オートクレーブ内を窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行い、乳白色エマルジョンを得た。エマルジョン中の重合体の平均分子量は、91,000であり、エマルジョン中に含まれる固形分の濃度は37.2重量%、重合体の平均粒子径は0.07μmであった。エマルジョンを固形分濃度が20重量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液5とした。

[例6～9]

表1に示す重合性単量体、水溶性有機溶媒、界面活性剤等を用いて例1または例4と同様に重合を行いエマルジョンを製造した。該エマルジョンに表1に示すブロックドイソシアネート（量は、エマルジョン中に含まれる重合体に対する重量%）を加えて、イオン交換水で希釈し、原液6～9を得た。なお、例5は、ブ

ロックドイソシアネートを重合後に加えた。

[例 10]

例 1 において得られたエマルジョンにタケネート WB 730 を加えずに 20 重量%となるようにイオン交換水で希釈したものを原液 10 とした。

[例 11]

例 1 で合成したエマルジョンを固形分濃度が 17 重量%となるように、さらにスミテックスレジン M3 (住友化学工業) を固形分濃度が 3 重量%となるように混合しイオン交換水で希釈したものを原液 11 とした。

[例 12]

FA (109 g)、塩化ビニリデン (VdCL、73.4 g)、シクロヘキシルメタクリレート (CHMA、76.1 g)、4-ヒドロキシブチルアクリレート (HBA、13.6 g)、トリメチルモノオクタデシルアンモニウムクロリド (StTMAC 5.1 g)、ジプロピレングリコール (DPG、90 g)、イオン交換水 (350 g) を 50℃ で 30 分間攪拌した。つぎに 40~50℃ に保ちながら高圧乳化機 (マントンゴーリン) を用いて 20 MPa で乳化した。乳化後のエマルジョンの平均粒子径は 0.22 μ m であった。

つぎに、これを 1 リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (0.5 g) を加えた。オートクレーブ内を窒素置換し、攪拌しながら 60℃ に昇温して 6 時間重合を行い、乳白色のエマルジョンを得た。エマルジョン中の重合体の平均分子量は、85,000 であり、エマルジョン中に含まれる固形分の濃度は 38.0 重量%、重合体の平均粒子径は 0.11 μ m であった。エマルジョンを、重合体の固形分濃度が 4 重量%、タケネート WB 730 の固形分濃度が 4 重量%となるように、さらに、例 1 で得られた重合体の固形分濃度が 12 重量%となるように、イオン交換水で希釈したものを原液 12 とした。

[例 13]

FA (109 g)、CHMA (73.4 g)、HBA (13.6 g)、グリシジルメタクリレート (GMA、76.1 g)、トリメチルモノオクタデシルアンモニウムクロリド (StTMAC 5.1 g)、ジプロピレングリコール (DPG

、90 g)、イオン交換水(350 g)を50℃で30分間攪拌した。つぎに40～50℃に保ちながら高圧乳化機(マントンゴーリン)を用いて20 MPaで乳化した。乳化後のエマルションの平均粒子径は0.21 μ mであった。

つぎに、これを1リットルのガラス製オートクレーブに移し、アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩(0.5 g)を加えた。オートクレーブ内を窒素置換し、攪拌しながら60℃に昇温して6時間重合を行い、乳白色のエマルションを得た。エマルション中の重合体の平均分子量は、90,000であり、エマルション中に含まれる固形分の濃度は38.1重量%、重合体の平均粒子径は0.10 μ mであった。エマルションを、重合体の固形分濃度が4重量%、タケネートWB730の固形分濃度が4重量%となるように、さらに、例1で得られた重合体の固形分濃度が12重量%となるように、イオン交換水で希釈したものを原液13とした。

表 1

例	重合性単量体 (重量部)	水溶性有機溶媒 (重量部)	界面活性剤 (重量部)	架橋性化合物
1	FA/DCEA (90/10)	DPG (35)	PEO0E (6) SiTMAC (2)	WB730 (25)
2	FA/TEGMA (90/10)	DPGMME (35)	PEOLE (6) SiTMAC (2)	BN-08 (25)
3	FA/SiA/TEGMA (60/30/10)	DPGMME (35)	PEOLE (6) SiTMAC (2)	WB730 (25)
4	FA/SiA/PCEA/NMAA/VCL (63/10/10/2/15)	3PG (35)	PEO0E (4), B1 (2) PEOLE (2)	WB730 (25)
5	FA/PCEA (90/10)	DPG (35)	PEO0E (6) SiTMAC (2)	WB730
6	FA/DCEA/SiA/HE6P (60/10/28/2)	DPG (35)	PEO0E (4), B1 (2) SiTMAC (1, 6)	BN-08 (25)
7	FA/DCEA (80/20)	DPG (35)	PEO0E (6) SiTMAC (2)	WB730 (25)
8	FA/DOM/PCEA/VCL (63/7/10/20)	DPG (35)	PEO0E (4), B1 (1) PEOPPO (1)	WB730 (25)
9	FA/HEA (90/10)	DPG (35)	PEO0E (6) SiTMAC (2)	WB730 (25)
10	FA/DCEA (90/10)	DPG (35)	PEO0E (6) SiTMAC (2)	-
11	FA/DCEA (90/10)	DPG (35)	PEO0E (6) SiTMAC (2)	M-3 (18)

ただし、表 1 中の記号は下記の意味を示す。

HE 6 P : イソホロンジイソシアナートのイソシアネート基の 1 個がメチルエチルケトンオキシムブロック化された化合物と、2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応生成物、

DOM : ジオクチルマレート、

HEA : 2-ヒドロキシエチルアクリレート、

POEL : オキシエチレン単位を 15 個含むポリオキシエチレンモノ (2-ドデシル) エーテル、

PEOPPO : ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー (式 11 において、 ϕ および η が 15 であり、 δ が 35 である化合物。) 。

[布への処理方法]

上記で得た原液 1 ~ 13 を、それぞれ固形分濃度が 0.5 重量%となるようにイオン交換水で希釈したものを処理液とした。該処理液中へポリエステルトロピカル布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを 60 重量%とした。つぎに 110℃で 90 秒間乾燥し、さらに 170℃で 60 秒間熱処理した。処理後の処理布について、つぎの方法でブデスマン撥水性、撥油性および洗濯後のブデスマン撥水性、撥油性を測定した結果を表 5 に記す。

また、同様に、固形分濃度が 1 重量%となるようにイオン交換水で希釈したものを処理液とした。該処理液中へ F I X 剤が処理されていない白色のナイロン布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを 50 重量%とした。つぎに 110℃で 90 秒間乾燥し、さらに 170℃で 60 秒間熱処理した。処理後の処理布について、つぎの方法で撥水性、撥油性を測定した結果を表 5 に記す。

また例 14 として、原液 1 を、固形分濃度が 1.0 重量%、スミテックスレジン M-3 (住友化学工業社製メラミン樹脂) 0.5%、アクセレーター ACX (住友化学工業社製メラミン樹脂触媒) 0.5%となるようにイオン交換水で希釈したものを処理液とし、該処理液中へポリエステルトロピカル布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを 60 重量%とした。つぎに 110℃で 90 秒間乾燥し、さらに 170℃で 60 秒間熱処理した。処理

後の処理布について、つぎの方法でブンデスマン撥水性、撥油性および洗濯後のブンデスマン撥水性、撥油性を測定した結果を表5に記す。

また、同様に、固形分濃度が1.2重量%、スミテックスレジンM-3（トリメチロールメラミン樹脂）0.5%、アクセレレーターACX（メラミン樹脂触媒）0.5%となるようにイオン交換水で希釈したものを処理液とした。該処理液中へ白色のナイロン布（FIX剤未処理）を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布を絞ってウェットピックアップを50重量%とした。つぎに110℃で90秒間乾燥し、さらに170℃で60秒間熱処理した。処理後の処理布について、つぎの方法で撥水性、撥油性を測定した結果を表5に記す。

〔ブンデスマン撥水性の評価〕

評価方法JIS L-1092雨試験（シャワー法）に準拠し、ブンデスマン雨試験装置を使用し、撥水度を測定した。

表2

撥水性ナンバ	状 態
100	表面に付着湿潤がないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的に湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの

〔撥油性の評価〕

AATCC-TM118-1966により行い、表3に示す撥油性ナンバで表した。

表 3

撥油性 ナンバ	試験溶液	表面張力 dyn/cm (25℃)
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール 65部 ／n-ヘキサデカン 35部	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1におよばないもの	—

〔風合いの評価〕

処理前後のポリエステルトロピカル布を用意し、5人の試験者により、それらの差異を以下の判断基準で判定した。

○：未加工布と同じまたは柔軟。

×：未加工布より硬い。

〔洗濯処理方法（洗濯5回法）〕

自動反転渦巻き式電気洗濯機（（株）東芝製；VH-1150と同性能）に、45×45cmの試験布（加工上り織物）800gと40±2℃の0.2重量%弱アルカリ性合成洗剤（JIS K 3371弱アルカリ性・第1種）液25リットルとを入れ、強条件で25分間洗濯した。次いで遠心脱水機で約30秒間脱水後、常温水をオーバーフローさせながら10分間すすぎを行った。その後、再度約30秒間脱水し、同条件で10分間すすいだ後、約30秒間脱水した。前記の方法を10回繰り返し、50回洗濯後の織物とした。

〔撥水性の評価〕（ナイロン布）

JIS-L1092のスプレー試験により行い、表4に示す撥水性ナンバで表した。

表 4

撥水性ナンバ	状 態
1 0 0	表面に付着湿潤がないもの
9 0	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
8 0	表面に部分的に湿潤を示すもの
7 0	表面に湿潤を示すもの
5 0	表面全体に湿潤を示すもの

表 5

例	初 期		洗濯後		初期 (ナイロン)		風合い
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性	
1	1 0 0	6	9 0	5	9 0	4	○
2	1 0 0	6	8 0	6	9 0	3	○
3	1 0 0	6	8 0	6	9 0	4	○
4	1 0 0	6	9 0	6	1 0 0	4	○
5	1 0 0	6	8 0	5	9 0	3	○
6	1 0 0	6	9 0	6	1 0 0	4	○
7	1 0 0	6	8 0	4	8 0	4	○
8	1 0 0	6	8 0	5	9 0	3	○
9	1 0 0	6	7 0	4	7 0	2	×
10	7 0	4	0	3	5 0	0	○
11	1 0 0	6	9 0	4	9 0	5	○
12	1 0 0	6	9 0	5	9 0	4	○
13	1 0 0	6	9 0	6	9 0	5	○
14	1 0 0	6	1 0 0	6	1 0 0	4	○

請求の範囲

1. 下記重合単位 (A^1) と下記重合単位 (A^2) とを必須とする重合体 (A)、下記界面活性剤 (B)、下記水系媒体 (C)、および架橋性化合物 (D) を含むことを特徴とする撥水撥油剤組成物。

重合単位 (A^1) : ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレート (a^1) の重合単位。

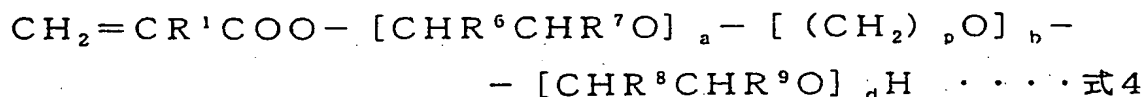
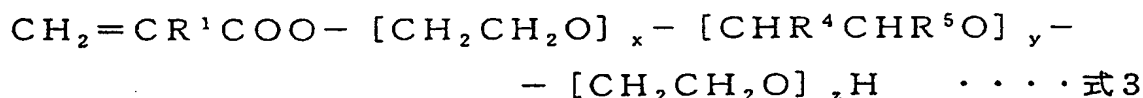
重合単位 (A^2) : 重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが7個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体 (a^2) の重合単位。

界面活性剤 (B) : ノニオン性界面活性剤を60～100重量%の割合で含む界面活性剤。

水系媒体 (C) : 水のみ、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体。

2. 重合単位 (A^2) が、重合性不飽和基と水酸基とが11個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体の重合単位である請求項1に記載の撥水撥油剤組成物。

3. 重合単位 (A^2) が、下式2、下式3、または下式4で表される重合性単量体の重合単位である請求項1または2に記載の撥水撥油剤組成物。



ただし、式2～4中の記号は以下の意味を示す。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 : それぞれ独立に、水素原子またはメチル基。

n : 2～6の整数。

m : 1～20の整数。

x 、 y 、 z : それぞれ独立に0～30の整数。ただし、 $x+y+z$ は2以上の

整数。

a、b、d：それぞれ独立に0～30の整数。ただし、 $a + b + d$ は2以上の整数。

p：3～6の整数。

4. 重合体(A)における重合体(A^1)の割合が20～99重量%である、請求項1、2または3に記載の撥水撥油剤組成物。

5. 重合体(A)が、重合単位(A^1)、重合単位(A^2)、および下記重合単位(A^3)を含む重合体である請求項1、2、3または4に記載の撥水撥油剤組成物。

重合単位(A^3)：アルキル基の炭素数が1～22であるアルキル(メタ)アクリレートの重合単位および/またはシクロアルキル基の炭素数が5～8であるシクロアルキル(メタ)アクリレートの重合単位。

6. 重合体(A^3)が、アルキル基の炭素数が12～22であるアルキル(メタ)アクリレートの重合体である請求項5に記載の撥水撥油剤組成物。

7. 重合体(A)における重合体(A^1)の割合と重合体(A^3)の割合の合計が20～99重量%である、請求項5または6に記載の撥水撥油剤組成物。

8. 界面活性剤(B)におけるノニオン性界面活性剤が、下記界面活性剤(b^1)～(b^6)から選ばれる1種以上のノニオン性界面活性剤である、請求項1～7のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

界面活性剤(b^1)：ポリオキシアルキレンモノアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンモノアルケニルエーテル、またはポリオキシアルキレンモノアルカポリエニルエーテルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b^2)：分子中に1個以上の炭素-炭素三重結合および1個以上の水酸基を有し、かつ界面活性を示す化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b^3)：オキシエチレンが2個以上連続して連なったポリオキシエチレン部分と、炭素数3以上のオキシアルキレンが2個以上連続して連なった部分とが連結し、かつ、両末端が水酸基である化合物からなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤(b^4)：分子中にアミノオキシド部分を有するノニオン性界面活

性剤。

界面活性剤 (b⁵) : ポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルの縮合物またはポリオキシエチレンモノ (置換フェニル) エーテルからなるノニオン性界面活性剤。

界面活性剤 (b⁶) : ポリオールの脂肪酸エステルからなるノニオン性界面活性剤。

9. 界面活性剤 (B) の量が、重合体 (A) に対して 1 ~ 10 重量%である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

10. 重合体 (A) が、さらに下記重合単位 (A⁴) を含む請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

重合単位 (A⁴) : ハロゲン化ビニルの重合単位またはハロゲン化ビニリデンの重合単位。

11. 重合体 (A) の平均粒子径が、0.03 ~ 0.25 μm である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

12. 架橋性化合物 (D) が、ブロックダイソシアネート化合物またはアミノ樹脂化合物である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物。

13. 請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の撥水撥油剤組成物で処理された繊維または繊維織物。

14. ポリフルオロアルキル基を有する (メタ) アクリレート (a¹)、重合性不飽和基と水酸基とを必須とし、重合性不飽和基と水酸基とが 7 個以上の共有結合を介して連結された重合性単量体 (a²)、下記界面活性剤 (B)、および下記水系媒体 (C) を含む原料組成物を、加圧下で乳化した後に重合させて、重合体 (A) が水系媒体 (C) 中に分散した水分散液とし、つぎに架橋性化合物 (D) を水分散液中に含ませることを特徴とする撥水撥油剤組成物の製造方法。

界面活性剤 (B) : ノニオン性界面活性剤を 60 ~ 100 重量%の割合で含む界面活性剤。

水系媒体 (C) : 水のみ、または、水と水溶性有機溶媒からなる媒体。

15. 原料組成物が、さらに下式 16 で表される化合物を含む請求項 14 に記載の製造方法。

$R^{22}-SH$. . . 式 16

ただし、式 16 中の R^{22} は炭素数 12 ~ 18 のアルキル基を示す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/00257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, C08L33/16, C08L55/00,
C08F220/24, C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/18, D06M15/277, C08L33/16, C08L55/00,
C08F220/24, C08F290/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-291481, A (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.), 11 November, 1997 (11.11.97), Claims; Par. Nos. [0052], [0055], [0061] (Family: none)	1-9, 13, 14
X	JP, 9-125051, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims; Par. Nos. [0017] to [0019], [0021] to [0033]; Par. Nos. [0038], [0043], [0048] to [0053], (especially, Table 3) (Family: none)	1-10, 13, 14
X	JP, 6-287548, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 October, 1994 (11.10.94), Claims; Par. Nos. [0021] to [0026], [0032], [0043], [0045] (Family: none)	1-11, 13, 14
X	JP, 50-20991, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 05 March, 1975 (05.03.75), Claims; page 3, lower right column, lines 8-13; page 4, lower left column, lines 9-17; page 5, lower right column, line 1 to page 6, upper left column, line 7 (Family: none)	1-10, 13, 14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April, 2000 (13.04.00)

Date of mailing of the international search report
25 April, 2000 (25.04.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP00/00257

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-183962, A (Daikin Industries, Ltd.), 15 July, 1997 (15.07.97), Claims; Par. Nos. [0010], [0011], [0016], [0017], [0019] (Family: none)	1-10, 13, 14
X	JP, 4-68006, A (Daikin Industries, Ltd.), 03 March, 1992 (03.03.92), Claims; page 2, lower right column, line 13 to page 3, lower right column, line 14; page 4, upper left column, lines 3-12 (Family: none)	1-10, 13, 14
Y	JP, 51-6192, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 January, 1976 (19.01.76), Claims (Family: none)	1-11, 13, 14
Y	JP, 9-217280, A (Toray Industries, Inc.), 19 August, 1997 (19.08.97), Par. No. [0006] (Family: none)	12
Y	WO, 97/48780, A1 (Daikin Industries, Ltd.), 24 December, 1997 (24.12.97), page 8, lines 3-4; implementation examples 1-6 (example of the use of lauryl mercaptam), etc. & JP, 10-8041, A & EP, 909802, A1 & CN, 1222929, A	15
A	JP, 53-134786, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 November, 1978 (24.11.78) (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K3/18, D06M15/277, C08L33/16, C08L55/00, C08F220/24, C08F290/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09K3/18, D06M15/277, C08L33/16, C08L55/00, C08F220/24, C08F290/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 9-291481, A (第一工業製薬株式会社), 11. 11月. 1997 (11. 11. 97), 特許請求の範囲, 段落【0052】、【0055】、【0061】など, (ファミリーなし)	1-9, 13, 14
X	JP, 9-125051, A (旭硝子株式会社), 13. 5月. 1997 (13. 05. 97), 特許請求の範囲, 段落【0017】 - 【0019】、【0021】 - 【0033】、 段落【0038】、【0043】、【0048】 - 【0053】 (特に表3) など, (ファミリーなし)	1-10, 13, 14
X	JP, 6-287548, A (旭硝子株式会社), 11. 10月. 1994 (11. 10. 94), 特許請求の範囲, 段落【0021】 - 【0026】、【0032】、【0043】、 段落【0045】など、(ファミリーなし)	1-11, 13, 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.00

国際調査報告の発送日

25.04.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩瀬真紀子

印

4V

2115

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 50-20991, A (旭硝子株式会社), 5. 3月. 1975 (05. 03. 75), 特許請求の範囲, 3頁右下欄8行~13行, 4頁左下欄9行~17行, 5頁右下欄1行~6頁左上欄7行など, (ファミリーなし)	1-10, 13, 14
X	JP, 9-183962, A (ダイキン工業株式会社), 15. 7月. 1997 (15. 07. 97), 特許請求の範囲, 段落【0010】, 【0011】, 【0016】, 【0017】, 【0019】など, (ファミリーなし)	1-10, 13, 14
X	JP, 4-68006, A (ダイキン工業株式会社), 3. 3月. 1992 (03. 03. 92), 特許請求の範囲, 2頁右下欄13行~3頁右下欄14行, 4頁左上欄3行~12行など, (ファミリーなし)	1-10, 13, 14
Y	JP, 51-6192, A (旭硝子株式会社), 19. 1月. 1976 (19. 01. 76), 特許請求の範囲など, (ファミリーなし)	1-11, 13, 14
Y	JP, 9-217280, A (東レ株式会社), 19. 8月. 1997 (19. 08. 97), 段落【0006】など, (ファミリーなし)	12
Y	WO, 97/48780, A1 (ダイキン工業株式会社), 24. 12月. 1997 (24. 12. 97), 8頁3行~4行, 実施例1~6 (ラウリルメルカプタンの使用 例) など, & JP, 10-8041, A & EP, 909802, A1 & CN, 1222929, A	15
A	JP, 53-134786, A (旭硝子株式会社), 24. 11月. 1978 (24. 11. 78), (ファミリーなし)	1-14